

281

CH. BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO
688503	3874/33	



MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO  
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

22 APR 1964

u459

VANNUCCINI

CATEGORIA CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE ESAME																
				S	M	GIU	A	M	GIU	A	M	GIU	A							
15	MILANO	A	32300	2	6	3	1	1	1	0										
2	15																			

387463

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA  
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGE GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

POLIMERI AD ALTA REGOLARITA DI  
STRUTTURA DALL ACIDO MUCONICO E  
DAI SUOI ESTERI E PROCEDIMENTO  
PER OTTENERLI

*Inventori designati: Matta Giulio, Donati Mario  
e Farina Mario*

Annotazioni speciali

*Efficienza visiva pth e st*

21 MAR 1965

Per concessione



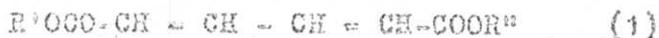
688503<sup>459</sup>

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Polimeri ad alta regolarità di struttura dall'acido muconico e dai suoi esteri, e procedimento per ottenerli"

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA-MILANO.

Il presente ritrovato si riferisce a polimeri aventi alta regolarità di struttura, ottenuti dall'acido muconico e dai suoi esteri, compresi nella formula generale (1)



dove R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> uguali o diversi tra loro possono essere atomi di idrogeno oppure radicali alchilici eventualmente sostituiti, aventi da 1 a 8 atomi di carbonio.

Il presente ritrovato si riferisce inoltre a sali di poli-acidi ottenuti per saponificazione dei polimeri sopradetti.

I monomeri, dei quali alla formula generale (1), si possono considerare formalmente come derivati del butadiene per sostituzione in posizione 1 e 4 con carbossili o carbossili esterificati, si possono perciò chiamare acidi ed esteri butadiene 1-4 dicarbossilici o di-carboalcoossi-butadieni.

A causa dell'esistenza delle due insaturazioni etileniche e delle due sostituzioni in 1-4, assai numerose risultano le strutture stereoregolari semplici dei polimeri che teoricamente si possono ottenere da tali monomeri.

Operando nelle condizioni descritte in questo ritrovato,

sono stati invece sorprendentemente ottenuti polimeri aventi una struttura sterica molto regolare tale da risultare cristallini all'esame ai raggi X, anche allo stato di polveri non orientate.

Un ulteriore oggetto del presente trovato è un procedimento di polimerizzazione degli esteri dell'acido muconico per ottenere i polimeri compresi nella formula generale (1). Tale procedimento è caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di catalizzatori di tipo anionico, e più particolarmente di composti metallo-organici di metalli appartenenti al I gruppo del sistema periodico, ed eventuale parziale o totale saponificazione dei polimeri ottenuti.

Fra i catalizzatori di polimerizzazione più attivi si sono dimostrati i composti del litio e particolarmente i litioalchili.

Secondo la presente invenzione si opera generalmente in atmosfera di gas inerte ed in solventi anidri, come idrocarburi od eteri (fra i quali citiamo ad esempio: toluolo, etano, dietilere) a temperature fra  $+100^{\circ}\text{C}$  e  $-120^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $+30^{\circ}\text{C}$  e  $-100^{\circ}\text{C}$ .

Come composti polimerizzabili citiamo a titolo esemplificativo ma non limitativo, gli esteri metilici, etilici, propilici, isopropilici, butilici, isobutilici, sec. butilici, terz.butilici, isocamilici, neopentilici.

I polimeri ottenuti usando i catalizzatori e le condizioni

di polimerizzazione sopra indicate, sono costituiti da polimeri lineari ad alto peso molecolare, corrispondente a viscosità intrinseche da 0,30 a 0,50 100 cc/g in cloroformio a 30°C.

Tali polimeri si formano con un concatenamento 1-4, e mostrano all'esame infrarosso essenzialmente una struttura trans del doppio legame residuo.

All'esame ai raggi X risultano generalmente cristallini il che è indice di una alta regolarità sterica non limitata soltanto alla configurazione del doppio legame.

Si deve perciò ammettere l'esistenza di una regolarità della configurazione sterica dei due atomi di carbonio asimmetrici presenti nella catena per ogni unità monomerica.

I polimeri ottenuti secondo questo ritrovato presentano tre centri di stereoisomeria e la massima regolarità sterica è ottenuta solo nel caso che la configurazione sterica di tali centri si trovi in relazione semplice con quella di unità strutturali successive.

I polimeri oggetto del presente trovato sono pertanto nuovo esempio di polimeri tritattici.

I polimeri in oggetto, aventi un grado maggiore di cristallinità possono venire separati da quelli aventi cristallinità e peso molecolare inferiore e struttura a stereoblocchi mediante estrazione selettiva con solventi bollenti.

Nelle figure alleguate sono indicati gli spettri di polveri ai raggi X ( $\text{CuK}\alpha$ ) registrati con contatore Geiger; in ordinata vengono riportate le intensità relative e in ascisse l'angolo  $2\theta$

I polimeri ottenuti dai monomeri compresi nella formula generale presentano la caratteristica di contenere due gruppi funzionali reattivi, il gruppo carbossilico acido o esterificato e il doppio legame olefinico e sono perciò possibili di reazione su entrambi i gruppi citati.

Essi si comportano di per se come dei polimeri termoplastici, che possono essere stampati più volte (il processo di fusione essendo reversibile) estrusi in fibre orientabili per stiro, e subire la comune lavorazione dei polimeri termoplastici.

Se si aggiungono però degli iniziatori di natura radicalica, da soli o in presenza di altri monomeri, si può ottenere una reticolazione per polimerizzazione o copolimerizzazione nel doppio legame formando dei poliesteri insolubili e termoindurenti.

Un altro metodo di reticolazione si può ottenere per azione sul gruppo carbossilico mediante aggiunta di alcoli polifunzionali o dei relativi ossidi (ad es.: glicoletilenico, ossido di etilene, ecc.) preferibilmente in presenza di catalizzatori di transesterificazione.

La presenza di gruppi carbossilici impartisce a tali poli-



meri proprietà adsorptive e ciò può consentire di usarli sia da soli che in miscela per la fabbricazione di vernici.

Inoltre questi gruppi di natura polare impartiscono o migliorano la affinità del polimero verso i coloranti.

I poliacidi sono facilmente salificabili, ad esempio si sciolgono in soluzione acquosa alcalina e mostrano un notevole potere tensio-attivo, ~~mentre quelli derivati da poliesteri reticolati possono venire usati come resine scambiatrici di ioni di tipo cationico.~~

#### Esempio 1

In un provettone asciutto si introducono sotto azoto un grammo di di-etil-maconato (trans-trans 1,4 dicarboossibutadiene) purificato per ripetute cristallizzazioni da n-pentano, e 20 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro.

Dopo aver raffreddato a -50°C si pipetta 1 cm<sup>3</sup> di una soluzione 1 molare di litio-n-butile in n-pentano.

Si mantiene a -40°C per 12 ore, quindi si coagula con metanolo acido per HCl.

Il prodotto viene lavato con metanolo ed essiccato a freddo.

Resa g 0,27  $[\eta]_{CHCl_3, 30^\circ C} = 0,30$  100 cm<sup>3</sup>/g

il polimero risulta cristallino ai raggi X, (figura A),

punto di fusione (determinato al microscopio polarizzatore):

165° e 169°C.

Sottoposto ad estrazione con solventi bollenti, dal suddet

to polimero si ottengono le seguenti frazioni:

25 % di estratto acetone

41 % " " benzenico, cristallino, p.f. - 145°C + 147°C

34 % " residuo benzenico, solubile in cloroformio, p.f. =  
166° + 167°C.

#### Esempio 2

Si opera come nell'esempio 1, ma con 1 g di di-isopropil-  
muconato.

Dopo 14 ore si ottengono 0,30 g di polimero cristallino,  
(figura B), avente p.f. 215° + 217°C  $[\eta] = 0,50$

#### Esempio 3

Si opera come nell'esempio 1, ma con 1 g di di-metilmucon-  
ato alla temperatura di +25°C.

Dopo 6 ore si ottengono 0,02 g di polimero cristallino  
avente punto di fusione 230° + 235°C.

#### Esempio 4

Si opera come nell'esempio 1, ma con 0,8 g di di-etilmuco-  
nato in 20 cm<sup>3</sup> di etere dietilico anidro.

Si ottengono 0,15 g di polimero cristallino che risulta,  
ai raggi X, identico a quello ottenuto all'esempio 1.

#### Esempio 5

Si opera come nell'esempio 1, ma con 1 g di di-etilmuconato  
in 20 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro.

Si ottengono 0,20 g di polimero cristallino, che risulta  
ai raggi X, identico a quello ottenuto all'esempio 1.

#### Esempio 6

Si opera come nell'esempio 1, ma con 2 moli di sospensione di Na-isoamile (da 1 cloro - 3 metil-butano).

Si ottengono 0,05 g di polimero cristallino avente p.f.

151° - 153°C.

#### Esempio 7

0,1 g di poli-di-isopropilmuconato vengono sciolti a caldo in 5 cm<sup>3</sup> di toluolo.

A caldo si aggiunge a gocce una soluzione di 0,1 g di KOH in 1,5 cm<sup>3</sup> di alcool n-propilico. Si scalda per 6 ore a bagno maria.

Si aggiungono quindi 7 cm<sup>3</sup> di acqua e si distillano i solventi organici. Dalla soluzione limpida alcalina di polisa le si precipita con HCl conc. il poli-acido.

Questo risulta solubile in metanolo, acetone, in soluzione alcalina, mentre risulta poco solubile in altri solventi organici ed in acqua.

Lo spettro infrarosso del prodotto così ottenuto corrisponde a quello di un poliacido insaturo.

#### Rivendicazioni

1) Polimeri ad alta regolarità di struttura con concatenamento 1,4-trans derivati da unità monomeriche comprese nella formula generale



in cui R<sup>1</sup> ed R<sup>2</sup>, uguali o diversi tra loro rappresentano

un atomo di idrogeno oppure un radicale alchilico, eventualmente sostituito, avente da 1 a 8 atomi di carbonio.

2) Polimeri secondo rivendicazione 1 che sono cristallini all'esame ai raggi X.

3) Polimeri secondo le rivendicazioni 1 o 2 in cui  $R' = R'' = \text{CH}_3$

4) Polimeri secondo le rivendicazioni 1 o 2 in cui  $R' = R'' =$

$\text{C}_2\text{H}_5$ .

5) Polimeri secondo le rivendicazioni 1 o 2 in cui  $R' = R'' =$

$=\text{C}_3\text{H}_7$ -iso.

6) Polimeri secondo le rivendicazioni 1 o 2 in cui

$R' = R'' = \text{H}$ .

7) Polimeri secondo le rivendicazioni 1 o 2, in cui

$R' = \text{H}$  ed  $R''$  è  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  o  $\text{C}_3\text{H}_7$ -iso.

8) Procedimento di polimerizzazione per ottenere i polime-

ri di cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto

che un estere dell'acido muconico viene polimerizzato ad

una temperatura compresa tra  $-120^\circ\text{C}$  e  $+100^\circ\text{C}$  in presenza

di un catalizzatore a base di un composto metallorganico

di un metallo appartenente al I gruppo del sistema perio-

dico degli elementi, il polimero ottenuto venendo eventual-

mente sottoposto ad una parziale o totale saponificazione.

9) Procedimento secondo la rivendicazione precedente carat-

terizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatu-

ra compresa tra  $-100^\circ\text{C}$  e  $+30^\circ\text{C}$ .

10) Procedimento secondo le rivendicazioni 8 o 9, caratte-

rizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente.

- 11) Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui il solvente viene scelto nel gruppo consistente da n-eptano ed etere dietilico.
- 12) Procedimento secondo una delle rivendicazioni 8 a 11, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato un composto litio-organico.
- 13) Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui viene impiegato un litioalchile.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui viene impiegato litio-n-butile.
- 15) Procedimento secondo una delle rivendicazioni 8 a 11, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato un composto organico del sodio.
- 16) Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui viene impiegato un sodio alchile.
- 17) Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui viene impiegato sodio-isoamile.
- 18) Polimeri termoplastici di cui alla rivendicazione 1, aventi R<sup>1</sup> ed R<sup>2</sup> differenti da idrogeno.
- 19) Fibre, fila ed altri manufatti da soluzione dei polimeri di cui alla rivendicazione 1.
- 20) Polimeri termoindurenti ottenuti per reticolazione dei polimeri di cui alla rivendicazione 1, in presenza di ini-

ziatori radicalici.

21) Polimeri termoindurenti ottenuti per reticolazione dei polimeri di cui alla rivendicazione 1 mediante esterificazione o trans-alcolisi con alcoli polifunzionali o dei relativi ossidi.

22) Vernici ottenute dai polimeri di cui alla rivendicazione 1.

~~23) Resine scambiatrici di ioni di tipo cationico ottenute dai polimeri reticolati di cui alle rivendicazioni 20 o 21.~~

Milano, 26 FEB 1963

CC/ga



**MONTECATINI**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

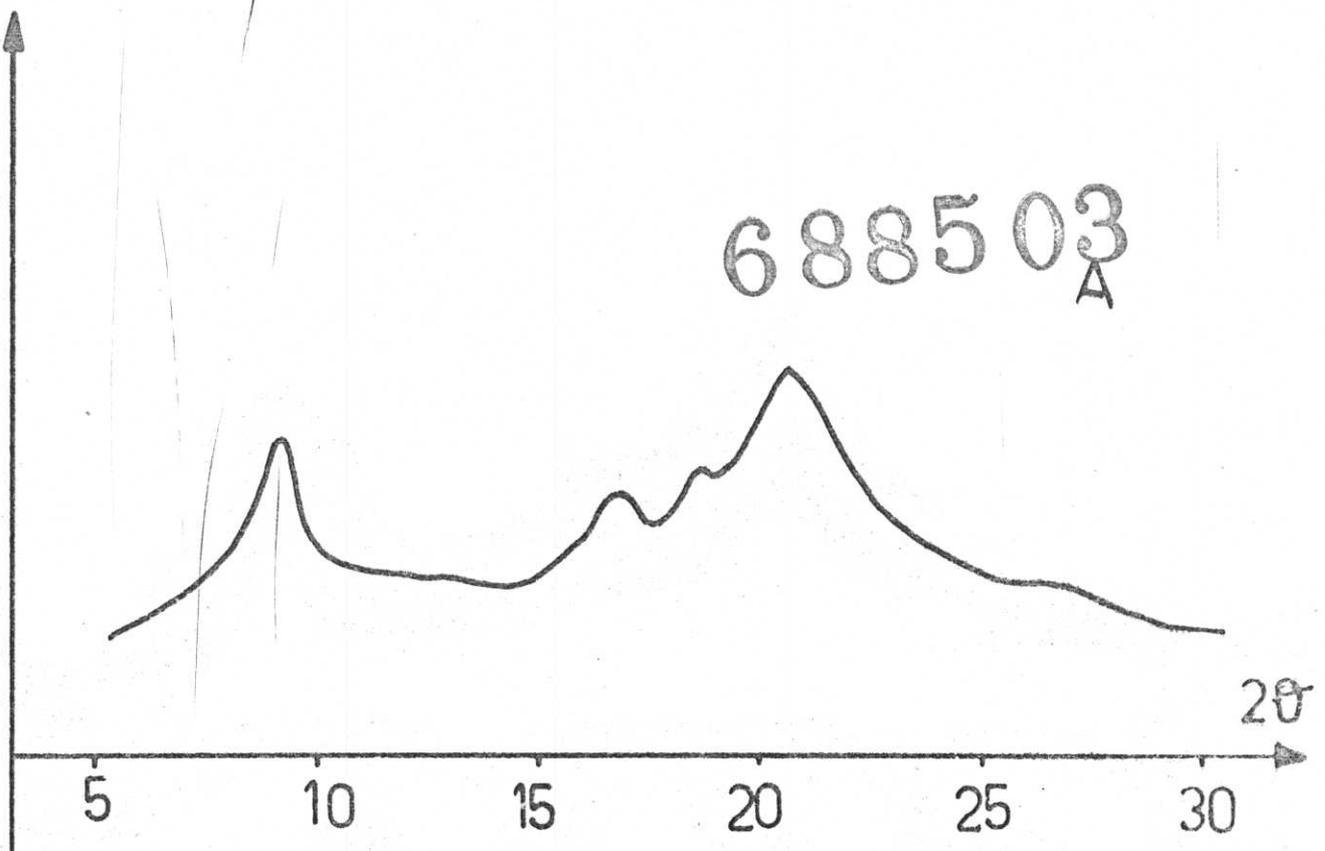
*Roberto Lianini* *Alberto Zamboni*



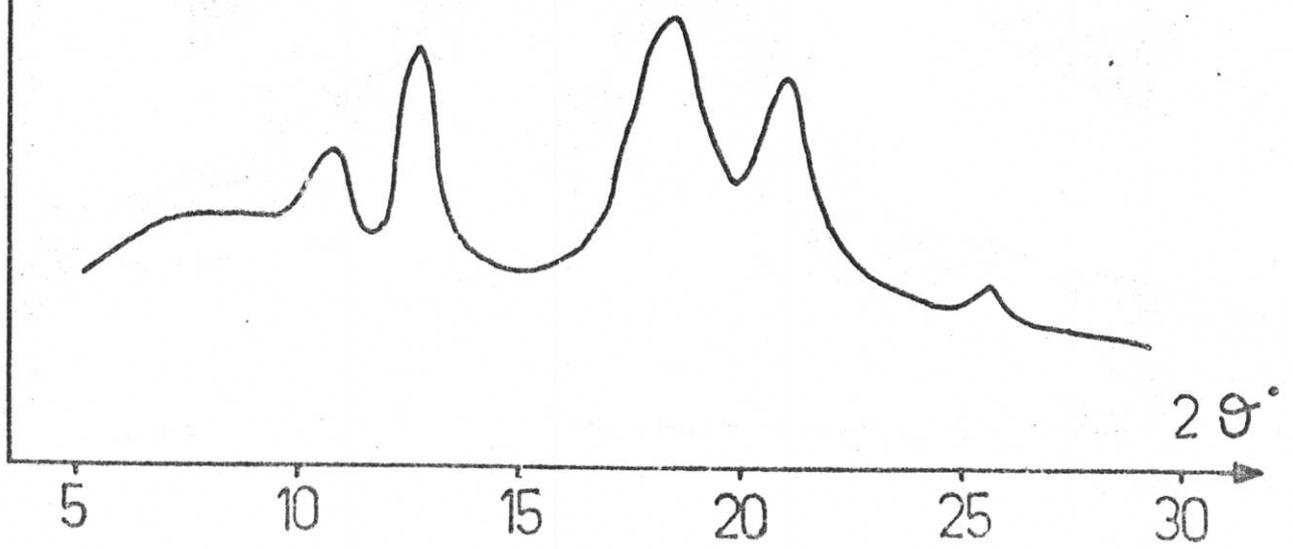
l'Ufficiale Rogante  
(*Cesio Zamboni*)

*[Signature]*

688503  
A



B



**MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Amelio Galli*